

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
23 mai 2002 (23.05.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
WO 02/39961 A1

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : A61K 7/02,  
7/025, 7/027, 7/031, 7/032, 7/48

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR01/03472

(22) Date de dépôt international :  
8 novembre 2001 (08.11.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
00/14790 15 novembre 2000 (15.11.2000) FR  
60/294,979 4 juin 2001 (04.06.2001) US

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, 75008 Paris (FR).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : FERRARI,  
Véronique [FR/FR]; 12, rue Victor Hugo, F-94700  
Maisons-Alfort (FR). KLUCKER, Rolf [FR/FR]; 4, rue  
René Roëckel, F-92340 Bourg la Reine (FR).

(74) Mandataire : LHOSTE, Catherine; L'Oréal/D.P.I., 6, rue  
Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,  
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,  
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,  
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,  
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,  
SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU,  
ZA, ZW.

(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,  
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen  
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,  
MC, NL, PT, SE, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des  
revendications, sera republiée si des modifications sont  
reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrévia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COSMETIC COMPOSITION COMPRISING A DISPERSION OF POLYMER PARTICLES AND A DISPERSION OF  
PIGMENTS

(54) Titre : COMPOSITION COSMETIQUE COMPRENANT UNE DISPERSION DE PARTICULES DE POLYMER ET UNE  
DISPERSION DE PIGMENTS

(57) Abstract: The invention concerns a composition in particular cosmetic for care or make-up of the skin and/or skin appendages and/or lips, capable of being in the form of a cast product comprising in a physiologically acceptable medium containing at least a fatty liquid, a colloidal dispersion of solid particles at room temperature in particular coloured and a dispersion of polymer particles surface-stabilised in said fatty liquid phase by a stabilising agent. The invention is characterised in that, depending on the amount of polymer, it enables to obtain on the skin or skin appendages or the lips a brilliant soft film coat, while providing great comfort. The invention also concerns a method for care or make-up of the skin, skin appendages and the lips using said composition.

(57) Abrégé : La présente invention se rapporte à une composition notamment cosmétique pour le soin ou le maquillage de la peau et/ou des phanères et/ou des lèvres, pouvant se présenter sous forme d'un produit coulé comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant au moins une phase grasse liquide, une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante notamment colorées et une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide par un stabilisant. Selon la quantité de polymère, il est possible d'obtenir sur la peau, les phanères ou les lèvres un film souple, brillant, couvrant, tout en étant d'un grand confort. L'invention se rapporte également à un procédé de soin ou de maquillage de la peau, des phanères et des lèvres utilisant une telle composition.



WO 02/39961 A1

**Composition cosmétique comprenant une dispersion  
de particules de polymère et une dispersion de pigments**

5 La présente invention a trait à une composition contenant un polymère dispersible dans une phase grasse, destinée en particulier au domaine cosmétique. Plus spécialement, l'invention se rapporte à une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement des matières kératiniques comme la peau aussi bien du visage que du corps humain, y compris du cuir chevelu, les phanères comme les cils, les sourcils, les ongles et les cheveux mais aussi des lèvres, des paupières inférieures ou supérieures des êtres humains.

10 Cette composition conduit en particulier à un dépôt brillant, couvrant homogène et non collant sur les matières kératiniques et/ou les lèvres.

Cette composition peut se présenter notamment sous forme de produit coulé en stick ou en coupelle comme les rouges ou baumes à lèvres, les fonds de teint coulés, les produits

15 anti-cernes, les fards à paupières ou à joues, sous forme de pâte ou de crème plus ou moins fluide comme les fonds de teint ou rouges à lèvres fluides, les eyes liners, les mascaras, les compositions de protection solaire ou de coloration de la peau ou encore de maquillage du corps.

20 Les compositions de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres des êtres humains comme les fonds de teint ou les rouges à lèvres contiennent généralement des phases grasses telles que des cires et des huiles, des pigments et/ou charges et éventuellement des additifs comme des actifs cosmétiques ou dermatologiques. Elles peuvent aussi contenir des produits dits "pâteux", de consistance souple, permettant d'obtenir des pâtes, colorées ou non, à appliquer au pinceau.

25

Ces compositions ont tendance à migrer, c'est-à-dire à se propager au cours du temps à l'intérieur des rides et des ridules de la peau qui entourent notamment les lèvres et les yeux, entraînant un effet inesthétique. Cette migration est souvent citée par les femmes

30 comme un défaut majeur des rouges à lèvres classiques. Par "migration", on entend un débordement de la composition et en particulier de la couleur, hors du tracé initial du maquillage. En outre, elle présente une mauvaise tenue dans le temps et en particulier de la couleur. Cette mauvaise tenue se caractérise par une modification de la couleur (virage, palissement) généralement par suite d'une interaction avec le sébum et la sueur sécrétés

35 par la peau dans le cas de fond de teint et fard ou d'une interaction avec la salive dans le cas des rouges à lèvres. Cette mauvaise tenue oblige l'utilisateur à se remaquiller très souvent, ce qui peut constituer une perte de temps.

Pour augmenter la tenue dans le temps, la société Shiseido a envisagé, dans la demande

40 JP-A-61-65809, des compositions de rouge à lèvres contenant une résine siloxysilicate (à réseau tridimensionnel), une huile de silicone volatile à chaîne silicone cyclique et des charges pulvérulentes. Ces compositions, bien que présentant des propriétés de tenue améliorées ont l'inconvénient de laisser sur les lèvres, après évaporation des huiles de silicone, un film qui devient inconfortable au cours du temps (sensation de dessèchement et de tiraillement), écartant un certain nombre de femmes de ce type de rouge à lèvres.

45

En outre, ces compositions à base d'huiles de silicones et de résines siliconées conduisent à des films colorés mats. Or, la femme est aujourd'hui à la recherche de produits

50 notamment de coloration des lèvres, brillants.

Pour remédier à ces inconvénients, le demandeur a envisagé la fabrication de compositions de maquillage contenant des particules de polymère dispersées et stabilisées en surface par un stabilisant dans une phase grasse liquide, telles que décrites dans le document EP-A-930060. Malheureusement, le demandeur s'est trouvé face à la difficulté

d'introduire dans certaines phases grasses liquides comme les polyisobutènes hydrogénés (Parleam) une grande quantité des particules solides notamment colorées insolubles dans le milieu de ces compositions, comme les pigments et les nacres.

- 5 En effet, les inventeurs ont constaté qu'au-dessus de quelques pour-cent de particules solides, celles-ci flocculaient et s'agrégeaient ou interagissaient avec le stabilisant des particules de polymère, déstabilisant ainsi rapidement les compositions lors de leur fabrication. Ceci est particulièrement gênant lorsque la composition est sous forme solide car elle présente alors un aspect inhomogène en terme de couleur. On observe notamment
- 10 des traînées blanches. Ceci est particulièrement gênant lorsque la composition est un produit de maquillage. En effet, le maquillage obtenu est inhomogène et inesthétique, accentuant les défauts du support et notamment de la peau, ce qui est tout le contraire de ce que recherchent les consommateurs.
- 15 L'invention a justement pour objet une composition de soin et/ou de maquillage et/ou de traitement des matières kératiniques comme la peau et/ou phanères mais aussi des lèvres du visage permettant de remédier aux différents inconvénients mentionnés ci-dessus.
- 20 En particulier, la composition de l'invention permet l'obtention d'un dépôt non collant, de bonne couvrance ayant un aspect plus ou moins brillant, adapté au désir de la consommatrice, ne migrant pas et de bonne tenue, ne desséchant pas la peau ou les lèvres sur lesquelles il est appliqué, aussi bien lors de l'application qu'au cours du temps. Elle présente, en outre de bonnes propriétés de stabilité et, lorsqu'elle est sous forme de stick,
- 25 une limitation de l'hétérogénéité de couleur. Elle permet, ainsi, un maquillage homogène et esthétique.

L'invention s'applique non seulement aux produits de maquillage des lèvres mais aussi aux produits de soin et/ou de traitement des lèvres comme les baumes, de la peau, y compris du cuir chevelu, comme les crèmes de soin journalier et de protection solaire de

30 la peau du visage, aux produits de maquillage de la peau, aussi bien du visage que du corps humain, comme les fonds de teints notamment coulés en stick ou en coupelle, les produits anti-cerne et les produits de tatouage éphémère, aux produits d'hygiène corporelle comme les déodorants notamment en stick, et aux produits de maquillage des yeux

35 comme les eye-liners en particulier sous forme de crayon et les mascaras notamment sous forme de pain.

Le demandeur a constaté, de façon tout à fait surprenante, que l'utilisation d'un polymère dispersible dans une phase grasse, associé à une dispersion colloïdale de particules solides notamment colorées, dans une composition notamment cosmétique, permettait d'obtenir un film brillant, de très bonne tenue, de couleur homogène, ne migrant pas, résistant à l'eau, tout en étant très agréable à l'application et à porter tout au long de la journée. Le film est notamment souple, flexible et homogène.

40

45 La présente invention a donc pour objet une composition à application sur les matières kératiniques, comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant au moins une phase grasse liquide, une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante et une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide par un stabilisant.

50 Par "phase grasse liquide", au sens de la demande, on entend tout milieux non aqueux liquide à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760 mm de Hg), com-

posé d'un ou plusieurs corps gras liquides à température ambiante, appelés aussi huiles. Cette phase grasse est macroscopiquement homogène (à savoir homogène à l'œil nu). Cette phase grasse peut contenir une phase grasse liquide volatile et/ou une phase grasse non volatile.

Par "phase grasse non volatile", on entend tout milieu susceptible de rester sur la peau ou les lèvres pendant plusieurs heures. Une phase grasse non volatile a en particulier une pression de vapeur à température ambiante et pression atmosphérique, non nulle inférieure à 0,02 mm de Hg et mieux inférieure à  $10^{-3}$  mm de Hg.

Par "phase grasse volatile", on entend tout milieu non aqueux susceptible de s'évaporer de la peau ou des lèvres, en moins d'une heure à température ambiante et pression atmosphérique. Cette phase volatile comporte notamment des huiles ayant une pression de vapeur, à température ambiante (25°C) et pression atmosphérique (760mm Hg) allant de  $10^{-3}$  à 300 mm de Hg (0,13 Pa à 40 000 Pa), en particulier allant de 0,02 à 300 mm de Hg (2,66 Pa à 40 000 Pa).

Cette composition est en particulier une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique. Elle contient donc des ingrédients compatibles avec la peau, les lèvres et les phanères comme les fibres kératiniques. Elle peut se présenter sous forme de gel anhydre, d'émulsion ou de dispersion huile-dans-eau ou eau-dans-huile ou encore sous forme d'émulsion multiple. Elle peut se présenter sous forme de pâte, de solide plus ou moins rigide, de crème, de pommade. De préférence, elle se présente sous forme anhydre, et plus spécialement sous forme de gel anhydre, notamment coulée en stick ou en coupelle.

Selon l'invention, cette composition est stable dans le temps et en température. En particulier, aucune ségrégation des particules solides dispersées ni aucun déphasage est constaté, même au bout de 2 mois à température ambiante et pression atmosphérique et à 45°C. En outre, lorsqu'elle est sous forme de stick, son aspect à l'œil nu est homogène et exempt de traînées blanches.

Selon l'invention le polymère est un solide insoluble dans la phase grasse même à sa température de ramollissement, à l'inverse d'une cire même d'origine polymérique qui est elle soluble dans la phase grasse à sa température de fusion. Il permet, en outre, la formation d'un dépôt notamment filmogène continu et homogène et/ou est caractérisé par l'enchevêtrement des chaînes polymériques. Avec une cire même obtenue par polymérisation on obtient, après fusion dans la phase grasse, une recristallisation. Cette recristallisation est en particulier responsable de la perte de la brillance de la composition.

Le polymère en dispersion utilisé dans la présente invention peut être de toute nature. On peut ainsi employer un polymère radicalaire, un polycondensat, voire un polymère d'origine naturelle et leurs mélanges. Ce polymère peut être choisi par l'homme du métier en fonction de ses propriétés et selon l'application ultérieure souhaitée pour la composition. De préférence le polymère utilisé est filmifiable, c'est-à-dire apte à former seul ou en association avec un agent plastifiant, un film isolable. Il est toutefois possible d'utiliser un polymère non filmifiable.

Par polymère non filmifiable, on entend un polymère non capable de former, seul, un film isolable. Ce polymère permet, en association avec un composé non volatil du type huile, de former un dépôt continu et homogène sur la peau et/ou les lèvres.

Avantageusement, la composition contient au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques et pharmaceutiques, les matières colorantes et leurs mélanges. Grâce à la dispersion de particules de polymère stabilisées en surface présente dans la phase grasse liquide, la composition de l'invention permet de maintenir ces actifs et/ou matières colorantes là où ils ont été déposés.

Selon l'invention, la quantité de polymère en dispersion doit être suffisante pour former sur la peau et/ou les lèvres et/ou les fibres kératiniques un film apte à piéger les matières colorantes et/ou les actifs cosmétiques ou dermatologiques et/ou les huiles en vue de limiter leur migration et d'augmenter la tenue de la composition. La quantité de polymère est fonction de la quantité de matières colorantes et/ou d'actifs et/ou d'huiles, contenue dans la composition. En pratique, la quantité de polymère peut être supérieure à 2 % en poids (en matière active), par rapport au poids total de la composition.

Un autre objet de l'invention est l'utilisation cosmétique dans une composition à application sur la peau, les lèvres et les phanères et plus spécialement cosmétique, hygiénique ou l'utilisation pour la fabrication d'une composition dermatologique ou pharmaceutique à application sur la peau, les lèvres et les phanères, de particules d'au moins un polymère dispersées dans une phase grasse liquide et stabilisées en surface par un agent stabilisant et d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, notamment colorées pour limiter la migration de la composition et/ou augmenter sa tenue dans le temps et/ou obtenir un maquillage homogène et/ou conserver la brillance de ladite composition.

L'invention a encore pour objet un procédé de soin cosmétique ou de maquillage des matières kératiniques et notamment des lèvres, des phanères ou de la peau, consistant à appliquer sur respectivement les lèvres, les phanères ou la peau une composition cosmétique telle définie précédemment.

L'invention a encore pour objet un procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres et/ou augmenter la tenue dans le temps de cette composition et/ou sa stabilité, contenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les matières colorantes sous forme de particules solides à température ambiante, colorées, consistant à introduire dans la phase grasse liquide des particules de polymère dispersibles dans la phase grasse liquide et stabilisables en surface par un agent stabilisant et à introduire dans ladite phase grasse liquide lesdites particules colorées sous forme de dispersion colloïdale.

L'invention a encore pour objet un procédé de fabrication d'une composition stable à application sur les matières kératiniques, consistant à introduire dans un milieu physiologiquement acceptable liquide a) une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans une phase grasse liquide par un stabilisant, b) une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, choisies parmi les pigments, les nacres et les charges et leurs mélanges et à mélanger ledit milieu supplémenté desdites dispersions a) et b).

Selon l'invention, la dispersion de particules de polymères stabilisées en surface par un stabilisant et la dispersion colloïdale de particules solides sont préparées séparément et au préalable, avant leur introduction dans la composition.

L'invention a encore pour objet l'utilisation d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, choisies parmi les pigments, les nacres, les charges et leurs

mélanges dans une composition à application sur les matières kératiniques, contenant une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans une phase grasse liquide par un stabilisant, pour stabiliser ladite composition et/ou lui conférer un aspect homogène.

Un avantage de l'utilisation d'une dispersion de particules de polymère dans une composition de l'invention est que ces particules restent à l'état de particules élémentaires, sans former d'agglomérats, dans la phase grasse. Un autre avantage de la dispersion de polymère est la possibilité d'obtenir des compositions très fluides (de l'ordre de 130 centipoises), même en présence d'un taux élevé de polymère.

Encore un autre avantage d'une telle dispersion de polymère est qu'il est possible de calibrer à volonté la taille des particules de polymère, et de moduler leur "polydispersité" en taille lors de la synthèse. Il est ainsi possible d'obtenir des particules de très petite taille, qui sont invisibles à l'œil nu lorsqu'elles sont dans la composition et lorsqu'elles sont appliquées sur la peau ou les lèvres.

On a de plus constaté que la composition selon l'invention, présente des qualités d'étalement et d'adhésion sur la peau, les lèvres, les cils ou les muqueuses, particulièrement intéressantes, ainsi qu'un toucher onctueux et agréable. Cette composition a, en outre, l'avantage de se démaquiller facilement notamment avec un lait démaquillant classique.

#### Polymères en dispersion

La composition selon l'invention comprend donc avantageusement une ou plusieurs dispersions stables de particules de polymères généralement sphériques d'un ou plusieurs polymères, dans une phase grasse liquide physiologiquement acceptable. Ces dispersions sont généralement appelées NAD (Non-Aqueous Dispersion) de polymère par opposition à des latex qui sont des dispersions aqueuses de polymère. Ces dispersions peuvent notamment se présenter sous forme de nanoparticules de polymères en dispersion stable dans ladite phase grasse. Les nanoparticules sont de préférence d'une taille comprise entre 5 et 600 nm. Il est toutefois possible d'obtenir des tailles de particules de polymère allant jusqu'à 1 µm.

Encore un avantage de la dispersion de polymère de la composition de l'invention est la possibilité de faire varier la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du polymère ou du système polymérique (polymère plus additif du type plastifiant), et de passer ainsi d'un polymère dur à un polymère plus ou moins mou, permettant de régler les propriétés mécaniques de la composition en fonction de l'application envisagée et en particulier du film déposé.

Les polymères en dispersion utilisables dans la composition de l'invention ont de préférence un poids moléculaire de l'ordre de 2000 à 10 000 000 et une  $T_g$  de  $-100^{\circ}\text{C}$  à  $300^{\circ}\text{C}$  et mieux de  $-50^{\circ}$  à  $50^{\circ}\text{C}$ , de préférence de  $-10^{\circ}\text{C}$  à  $100^{\circ}\text{C}$ .

Lorsque le polymère présente une température de transition vitreuse trop élevée pour l'application souhaitée, on peut lui associer un plastifiant de manière à abaisser cette température du mélange utilisé. Le plastifiant peut être choisi parmi les plastifiants usuellement utilisés dans le domaine d'application et notamment parmi les composés susceptibles d'être des solvants du polymère.

Il est possible d'utiliser des polymères filmifiants, de préférence ayant une Tg basse, inférieure ou égale à la température de la peau et notamment inférieure ou égale à 40°C. On obtient ainsi une dispersion qui peut filmifier lorsqu'elle est appliquée sur un support, ce qui n'est pas le cas lorsqu'on utilise des dispersions de pigments minéraux selon l'art antérieur.

Parmi les polymères filmifiants, on peut citer des homopolymères ou des copolymères radicalaires, acryliques ou vinyliques, de préférence ayant une Tg inférieure ou égale à 40°C et notamment allant de -10° à 30°C, utilisés seul ou en mélange.

Parmi les polymères non filmifiants, on peut citer des homopolymères ou copolymères radicalaires, vinyliques ou acryliques, éventuellement réticulés, ayant de préférence une Tg supérieure à 40°C et notamment allant de 45° à 150°C, utilisés seul ou en mélange.

Par polymère radicalaire, on entend un polymère obtenu par polymérisation de monomères à insaturation notamment éthylénique, chaque monomère étant susceptible de s'homopolymériser (à l'inverse des polycondensats). Les polymères radicalaires peuvent être notamment des polymères, ou des copolymères, vinyliques, notamment des polymères acryliques.

Les polymères vinyliques peuvent résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupement acide et/ou des esters de ces monomères acides et/ou des amides de ces acides.

Comme monomère porteur de groupement acide, on peut utiliser des acides carboxyliques insaturés  $\alpha,\beta$ -éthyléniques tels que l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide crotonique, l'acide maléique, l'acide itaconique. On utilise de préférence l'acide (méth)acrylique et l'acide crotonique, et plus préférentiellement l'acide (méth)acrylique.

Les esters de monomères acides sont avantageusement choisis parmi les esters de l'acide (méth)acrylique (encore appelé les (méth)acrylates), comme les (méth)acrylates d'alkyle, en particulier d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, les (méth)acrylates d'aryle, en particulier d'aryle en C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, les (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, en particulier d'hydroxyalkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>. Comme (méth)acrylates d'alkyle, on peut citer le (méth)acrylate de méthyle, d'éthyle, de butyle, d'isobutyle, d'éthyl-2 hexyle et de lauryle. Comme (méth)acrylates d'hydroxyalkyle, on peut citer le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle, le (méth)acrylate de 2-hydroxypropyle. Comme (méth)acrylates d'aryle, on peut citer l'acrylate de benzyle ou de phényle.

Les esters de l'acide (méth)acrylique particulièrement préférés sont les (méth)acrylates d'alkyle.

Comme polymère radicalaire, on utilise de préférence les copolymères d'acide (méth)acrylique et de (méth)acrylate d'alkyle, notamment d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Plus préférentiellement, on peut utiliser les acrylates de méthyle éventuellement copolymérisés avec l'acide acrylique.

Comme amides des monomères acides, on peut citer les (méth)acrylamides, et notamment les N-alkyl (méth)acrylamides, en particulier d'alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> tels que le N-éthyl acrylamide, le N-t-butyl acrylamide, le N-octyl acrylamide ; les N-dialkyl (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) (méth)acrylamides.

Les polymères vinyliques peuvent également résulter de la polymérisation de monomères à insaturation éthylénique ayant au moins un groupe amine, sous forme libre ou bien partiellement ou totalement neutralisée, ou bien encore partiellement ou totalement quaternisée. De tels monomères peuvent être par exemple le (méth)acrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylamide de diméthylaminoéthyle, la vinylamine, la vinylpyridine, le chlorure de diallyldiméthylammonium.

Les polymères vinyliques peuvent également résulter de l'homopolymérisation ou de la copolymérisation d'au moins un monomère choisi parmi les esters vinyliques et les monomères styréniques. En particulier, ces monomères peuvent être polymérisés avec des monomères acides et/ou leurs esters et/ou leurs amides, tels que ceux mentionnés précédemment. Comme exemple d'esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le néodécanoate de vinyle, le pivalate de vinyle, le benzoate de vinyle et le t-butyl benzoate de vinyle. Comme monomères styréniques, on peut citer le styrène et l'alpha-méthyl styrène.

La liste des monomères donnée n'est pas limitative et il est possible d'utiliser tout monomère connu de l'homme du métier entrant dans les catégories de monomères acryliques et vinyliques (y compris les monomères modifiés par une chaîne siliconée).

Comme autres monomères vinyliques utilisables, on peut encore citer :

- la N-vinylpyrrolidone, la vinylcaprolactame, les vinyl N-alkyl(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) pyrroles, les vinyl-oxazoles, les vinyl-thiazoles, les vinylpyrimidines, les vinylimidazoles,
- les oléfines tels que l'éthylène, le propylène, le butylène, l'isoprène, le butadiène.

Le polymère vinylique peut être réticulé à l'aide d'un ou plusieurs monomères difonctionnels, notamment comprenant au moins deux insaturations éthyléniques, tel que le diméthacrylate d'éthylène glycol ou le phtalate de diallyle.

De façon non limitative, les polymères en dispersion de l'invention peuvent être choisis parmi, les polymères ou copolymères suivants : polyuréthannes, polyuréthannes-acryliques, polyurées, polyurée-polyuréthannes, polyester-polyuréthannes, polyéther-polyuréthannes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes ; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques ; copolymères acryliques-silicone ; polyacrylamides ; polymères siliconés comme les polyuréthannes ou acryliques siliconés, polymères fluorés et leurs mélanges.

Le ou les polymères en dispersion huileuse peuvent représenter (en matière sèche ou matière active) de 0,1 à 60 % du poids de la composition, de préférence de 2 à 40 % et mieux de 4 à 25 %. Pour un stabilisant solide à température ambiante, la quantité en matière sèche de la dispersion représente la quantité totale de polymère + stabilisant.

#### Phase grasse

La phase grasse liquide de la composition peut être constituée de toute huile cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, et de façon générale physiologiquement acceptable, notamment choisie parmi les huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange dans la mesure où elles forment un mélange homogène et stable macroscopiquement et où elles sont compatibles avec l'utilisation envisagée.



Par "huile hydrocarbonée", on entend des huiles contenant majoritairement des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène et en particulier des chaînes alkyle ou alcényle comme les alcanes ou alcènes mais aussi les huiles à chaîne alkyle ou alcényle comportant un ou des groupements éther, ester ou acide carboxylique.

5

La phase grasse liquide totale de la composition peut représenter de 5 % à 99,40 % du poids total de la composition et de préférence de 20 à 85 %. Avantageusement, elle représente au moins 30 % du poids total de la composition. De préférence, cette phase grasse contient au moins une huile non volatile (à savoir plusieurs huiles non volatiles). La partie non volatile peut représenter de 0 à 80 % du poids total de la composition et mieux de 1 à 50%.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Comme phase grasse liquide utilisable dans l'invention, on peut ainsi citer les huiles hydrocarbonées d'origine minérale ou synthétique telles les hydrocarbures linéaires ou ramifiés volatils ou non comme l'huile de paraffine ou ses dérivés, l'huile de vaseline, les polydécènes, le polyisobutène hydrogéné tel que le parléam, le squalane ; les huiles d'origine animale comme l'huile de vison, de tortue, le perhydrosqualène ; les huiles d'origine végétale ; hydrocarbonées à forte teneur en triglycérides constitués d'esters d'acides gras et de glycérol dont les acides gras peuvent avoir des longueurs de chaînes variées, ces dernières pouvant être linéaires ou ramifiées, saturées ou insaturées, comme l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de pépins de raisin, de sésame, d'ara-ra, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, de luzerne, de courge, de cassis, de macadamia, de rosier muscat, de noisette, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales (maïs, blé, orge, seigle) ; des esters d'acide gras et notamment d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ; les esters de synthèse de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras supérieur linéaire ou ramifié comportant de 7 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée ramifiée contenant de 3 à 40 atomes de carbone, comme par exemple l'huile de Purcellin (octanoate de céstéaryle), l'isononanoate d'isononyle, le benzoate d'alcool en  $C_{12}$  à  $C_{16}$ , le palmitate d'éthyl 2-hexyle, des octanoates, décanoates ou ricinoléates d'alcools ou de polyalcools, le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; les esters hydroxylés comme le lactate d'isostéaryle, le malate de diisostéaryle ; les esters du pentaérythritol ; les acides gras supérieurs en  $C_8-C_{26}$  tels que l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; les alcools gras supérieurs en  $C_8-C_{26}$  tels que l'alcool stéarylique ou oléique, l'alcool linoléique ou linolénique, l'alcool isostéarique ou l'octyl dodécanol ; les éthers de synthèse à au moins 7 atomes de carbone les huiles siliconées telles que les polydiméthylsiloxanes (PDMS) liquides à température ambiante, linéaires ou cycliques, volatiles ou non, éventuellement phénylés tels que les phényltriméthicones, les phényl triméthylsiloxyl diphénylsiloxanes, les diphényl diméthicones, les diphényl méthyldiphényl trisiloxanes, les 2-phényléthyl triméthylsiloxysilicates liquides, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques comme les groupes alkyle, alcoxy ou phényle, pendant et/ou en bout de chaîne siliconée, groupements ayant de 2 à 24 atomes de carbone et éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes ; les silicones fluorées ; ou encore les triglycérides des acides caprylique/caprique comme ceux vendus par la société Stearinerie Dubois ou ceux vendus sous les dénominations Miglyol 810, 812 et 818 par la société Dynamit Nobel ; et leurs mélanges.

Avantageusement, on peut utiliser une ou plusieurs solvants volatils à température ambiante comme des huiles volatiles cosmétiques. Ces solvants volatils sont favorables à l'obtention d'un dépôt de bonne tenue. Après évaporation de ces solvants, on obtient un

5 dépôt filmogène souple, non collant sur la peau ou les lèvres. Ces solvants volatils facilitent, en outre, l'application de la composition sur la peau, les lèvres et les phanères. Ils peuvent être hydrocarbonés ou siliconés et comportés éventuellement des groupements alkyle ou alkoxy, pendants ou en bout de chaîne siliconée.

- 10 Comme huile volatile utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles de silicones linéaires ou cycliques ayant une viscosité à température ambiante inférieure à 8 cSt et ayant notamment de 2 à 7 atomes de silicium, ces silicones comportant éventuellement des groupes alkyle ou alkoxy ayant de 1 à 10 atomes de carbone. Comme huile de silicone volatile utilisable dans l'invention, on peut citer notamment l'octaméthylcyclo-tétrasiloxane,
- 15 le décaméthylcyclopentasiloxane, le dodécaméthylcyclohexasiloxane, l'heptaméthylhexyltrisiloxane, l'heptaméthyl-octyl trisiloxane, l'hexaméthyl-disiloxane, l'octaméthyl-trisiloxane, le décaméthyl-tétrasiloxane, le dodécaméthyl-pentasiloxane et leurs mélanges.

Comme autre solvant volatil utilisable dans l'invention, on peut citer les huiles volatiles hydrocarbonées ayant de 8 à 16 atomes de carbone et leurs mélanges et notamment les alcanes ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme les isoalcanes (appelées aussi isoparaffines) en  $C_8$ - $C_{16}$ , l'isododécane, l'isodécane, l'isohexadécane et par exemple les huiles vendues sous les noms commerciaux d'Isopars' ou de Permetyls', les esters ramifiés en  $C_8$ - $C_{16}$  comme le

20 néo pentanoate d'iso-hexyle et leurs mélanges.

25 Dans un mode particulier de réalisation de l'invention, on choisit le phase grasse liquide dans le groupe comprenant :

- les composés liquides non aqueux ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>,
- 30 - ou les monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup>,
- ou leurs mélanges.

35 Le paramètre de solubilité global  $\delta$  global selon l'espace de solubilité de HANSEN est défini dans l'article "Solubility parameter values" de Eric A. Grulke de l'ouvrage "Polymer Handbook" 3<sup>ème</sup> édition, Chapitre VII, pages 519-559 par la relation :

$$\delta = (d_D^2 + d_P^2 + d_H^2)^{1/2}, \text{ dans laquelle :}$$

- 40 -  $d_D$  caractérise les forces de dispersion de LONDON issues de la formation de dipôles induits lors des chocs moléculaires,
- $d_P$  caractérise les forces d'interactions de DEBYE entre dipôles permanents,
- $d_H$  caractérise les forces d'interactions spécifiques (type liaisons hydrogène, acide/base, donneur/accepteur, etc.). La définition des solvants dans l'espace de solubilité tridimensionnel selon HANSEN est donnée dans l'article de C. M. HANSEN : "The three dimensional solubility parameters" J. Paint Technol. 39, 105 (1967).
- 45

50 Parmi les phases grasses liquides ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN, inférieur ou égal à 17 (MPa)<sup>1/2</sup>, on peut citer des huiles d'origine végétale formées par des esters d'acides gras et de polyols, en particulier les triglycérides, telles que l'huile de tournesol, de sésame ou de colza, ou les esters dérivés d'acides ou d'alcools à longue chaîne (c'est à dire ayant de 6 à 20 atomes de carbone), notam-

ment les esters de formule  $R_1COOR_2$  dans laquelle  $R_1$  représente le reste d'un acide gras supérieur comportant de 7 à 40 atomes de carbone et  $R_2$  représente une chaîne hydrocarbonée comportant de 3 à 40 atomes de carbone, tels que les palmitates, les adipates et les benzoates, notamment l'adipate de diisopropyle. On peut également citer les hydrocarbures et notamment des huiles de paraffine, de vaseline, ou le polyisobutylène hydrogéné, l'isododécane, ou encore les "Isopars" (isoparaffines volatiles). On peut encore citer les huiles de silicone telles que les polydiméthylsiloxanes et les polyméthylphénylsiloxanes, éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, éventuellement fluorés, ou par des groupements fonctionnels tels que des groupements hydroxyle, thiol et/ou amine, et les huiles siliconées volatiles, notamment cycliques. On peut également citer les solvants, seuls ou en mélange, choisis parmi (i) les esters linéaires, ramifiés ou cycliques, ayant plus de 6 atomes de carbone, (ii) les éthers ayant plus de 6 atomes de carbone, (iii) les cétones ayant plus de 6 atomes de carbone. Par monoalcools ayant un paramètre de solubilité global selon l'espace de solubilité de HANSEN inférieur ou égal à 20 (MPa)<sup>1/2</sup>, on entend les alcools gras aliphatiques ayant au moins 6 atomes de carbone, la chaîne hydrocarbonée ne comportant pas de groupement de substitution. Comme monoalcools selon l'invention, on peut citer l'alcool oléique, le décanol, le dodécanol, l'octadécanol et l'alcool linoléique.

Comme milieu non aqueux, on peut aussi utiliser ceux décrits dans le document FR-A-2 710 646 de L.V.M.H.

Le choix du milieu non aqueux est effectué par l'homme du métier en fonction de la nature des monomères constituant le polymère et/ou de la nature du stabilisant, comme indiqué ci-après.

La dispersion de polymère peut être fabriquée comme décrit dans le document EP-A-749747. La polymérisation peut être effectuée en dispersion, c'est-à-dire par précipitation du polymère en cours de formation, avec protection des particules formées par stabilisant.

On prépare donc un mélange comprenant les monomères initiaux ainsi qu'un amorceur radicalaire. Ce mélange est dissous dans un solvant appelé, dans la suite de la présente description, "solvant de synthèse". Lorsque la phase grasse est une huile non volatile, on peut effectuer la polymérisation dans un solvant organique apolaire (solvant de synthèse) puis ajouter l'huile non volatile (qui doit être miscible avec ledit solvant de synthèse) et distiller sélectivement le solvant de synthèse.

On choisit donc un solvant de synthèse tel que les monomères initiaux, et l'amorceur radicalaire, y sont solubles, et les particules de polymère obtenues y sont insolubles afin qu'elles y précipitent lors de leur formation. En particulier, on peut choisir le solvant de synthèse parmi les alcanes tels que l'heptane, l'isododécane ou le cyclohexane.

Lorsque la phase grasse choisie est une huile volatile, on peut directement effectuer la polymérisation dans ladite huile qui joue donc également le rôle de solvant de synthèse. Les monomères doivent également y être solubles, ainsi que l'amorceur radicalaire, et le polymère obtenu doit y être insoluble.

Les monomères sont de préférence présents dans le solvant de synthèse, avant polymérisation, à raison de 5-20% en poids du mélange réactionnel. La totalité des monomères peut être présente dans le solvant avant le début de la réaction, ou une partie des monomères peut être ajoutée au fur et à mesure de l'évolution de la réaction de polymérisation.

L'amorceur radicalaire peut être notamment l'azo-bis-isobutyronitrile ou le tertibutylperoxy-2-éthyl hexanoate.

### Stabilisant

5

Les particules de polymère sont stabilisées en surface, au fur et à mesure de la polymérisation, grâce à un stabilisant qui peut être un polymère séquencé, un polymère greffé, et/ou un polymère statistique, seul ou en mélange. La stabilisation peut être effectuée par tout moyen connu, et en particulier par ajout direct du polymère séquencé, polymère greffé et/ou polymère statistique, lors de la polymérisation.

10

Le stabilisant est de préférence également présent dans le mélange avant polymérisation. Toutefois, il est également possible de l'ajouter en continu, notamment lorsqu'on ajoute également les monomères en continu.

15

On peut utiliser 2-30% en poids de stabilisant par rapport au mélange initial de monomères, et de préférence 5-20% en poids.

20

Lorsqu'on utilise un polymère greffé et/ou séquencé en tant que stabilisant, on choisit le solvant de synthèse de telle manière qu'au moins une partie des greffons ou séquences dudit polymère-stabilisant soit soluble dans ledit solvant, l'autre partie des greffons ou séquences n'y étant pas soluble. Le polymère-stabilisant utilisé lors de la polymérisation doit être soluble, ou dispersible, dans le solvant de synthèse. De plus, on choisit de préférence un stabilisant dont les séquences ou greffons insolubles présentent une certaine affinité pour le polymère formé lors de la polymérisation.

25

Parmi les polymères greffés, on peut citer les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée ; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée.

30

Convienent également les copolymères greffés ayant par exemple un squelette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide poly-12-(hydroxystéarique).

35

Ainsi on peut utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire, comme les copolymères greffés de type acrylique/silicone qui peuvent être employés notamment lorsque le milieu non aqueux est siliconé.

40

On peut aussi utiliser des copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther. Le bloc polyorganopolysiloxane peut être notamment un polydiméthylsiloxane ou bien encore un poly alkyl(C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) méthyl siloxane ; le bloc polyéther peut être un poly alkylène en C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>, en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène. En particulier, on peut utiliser les diméthicones copolyol ou des alkyl (C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>) diméthicones copolyol tels que ceux vendus sous la dénomination "Dow Corning 3225C" par la société Dow Corning, les lauryl méthicones tels que ceux vendus sous la dénomination "Dow Corning Q2-5200 par la société "Dow Corning".

45

50

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés, on peut citer aussi ceux comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à une ou plusieurs liaisons éthyléniques éventuellement conjuguées, comme l'éthylène ou les diènes tels que le butadiène et l'isoprène, et d'au moins un bloc d'un polymère vinylique et mieux styrénique. Lorsque le monomère éthylénique comporte plusieurs liaisons éthyléni-

ques éventuellement conjuguées, les insaturations éthyléniques résiduelles après la polymérisation sont généralement hydrogénées. Ainsi, de façon connue, la polymérisation de l'isoprène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-propylène, et la polymérisation de butadiène conduit, après hydrogénation, à la formation de bloc éthylène-butylène. Parmi ces polymères, on peut citer les copolymères séquencés, notamment de type "dibloc" ou "tribloc" du type polystyrène/polyisoprène (SI), polystyrène/polybutadiène (SB) tels que ceux vendus sous le nom de 'LUVITOL HSB' par BASF, du type polystyrène/copoly(éthylène-propylène) (SEP) tels que ceux vendus sous le nom de 'Kraton' par Shell Chemical Co ou encore du type polystyrène/copoly(éthylène-butylène) (SEB). En particulier, on peut utiliser le Kraton G1650 (SEBS), le Kraton G1651 (SEBS), le Kraton G1652 (SEBS), le Kraton G1657X (SEBS), le Kraton G1701X (SEP), le Kraton G1702X (SEP), le Kraton G1726X (SEB), le Kraton D-1101 (SBS), le Kraton D-1102 (SBS), le Kraton D-1107 (SIS). Les polymères sont généralement appelés des copolymères de diènes hydrogénés ou non.

On peut aussi utiliser les Gelled Permethyl 99A-750, 99A-753-59 et 99A-753-58 (mélange de tribloc et de polymère en étoile), Versagel 5960 de chez Penreco (tribloc + polymère en étoile); OS129880, OS129881 et OS84383 de chez Lubrizol (copolymère styrène/méthacrylate).

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et d'au moins un bloc d'un polymère acrylique, on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés poly(méthylacrylate de méthyle)/polyisobutylène ou les copolymères greffés à squelette poly(méthylacrylate de méthyle) et à greffons polyisobutylène.

Comme copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique à une ou plusieurs liaisons éthyléniques et d'au moins un bloc d'un polyéther tel qu'un polyalkylène en  $C_2-C_{18}$  (polyéthylène et/ou polyoxypropylène notamment), on peut citer les copolymères bi- ou triséquencés polyoxyéthylène/polybutadiène ou polyoxyéthylène/polyisobutylène.

Lorsqu'on utilise un polymère statistique en tant que stabilisant, on le choisit de manière à ce qu'il possède une quantité suffisante de groupements le rendant soluble dans le solvant de synthèse envisagé.

On peut ainsi employer des copolymères à base d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle issus d'alcools en  $C_1-C_4$ , et d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle issus d'alcools en  $C_8-C_{30}$ . On peut en particulier citer le copolymère méthacrylate de stéaryle/méthacrylate de méthyle.

Lorsque le solvant de synthèse est apolaire, il est préférable de choisir en tant que stabilisant, un polymère apportant une couverture des particules la plus complète possible, plusieurs chaînes de polymères-stabilisants venant alors s'adsorber sur une particule de polymère obtenu par polymérisation.

Dans ce cas, on préfère alors utiliser comme stabilisant, soit un polymère greffé, soit un polymère séquencé, de manière à avoir une meilleure activité interfaciale. En effet, les séquences ou greffons insolubles dans le solvant de synthèse apportent une couverture plus volumineuse à la surface des particules.

Lorsque le solvant de synthèse liquide comprend au moins une huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester comme les blocs polyoxypropyléné et/ou oxyéthyléné.

Lorsque la phase grasse liquide ne comprend pas d'huile de silicone, l'agent stabilisant est de préférence choisi dans le groupe constitué par :

- (a) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ou d'un polyéther ou d'un polyester,

- (b) les copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle issus d'alcools en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, et d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle issus d'alcools en C<sub>8</sub>-C<sub>30</sub>,

- (c) les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation d'au moins un monomère éthylénique, à liaisons éthyléniques conjuguées,

et au moins un bloc d'un polymère vinylique ou acrylique ou d'un polyéther ou d'un polyester, ou leurs mélanges.

De préférence, on utilise des polymères dibloc comme agent stabilisant.

Les dispersions de polymères gélifiées obtenues selon l'invention peuvent alors être utilisées dans une composition notamment cosmétique, dermatologique, pharmaceutique et/ou hygiénique, telle qu'une composition de soin ou de maquillage de la peau ou des lèvres, ou encore une composition capillaire ou une composition solaire ou de coloration ou de bronzage artificiel de la peau.

Suivant l'application, on pourra choisir d'utiliser des dispersions de polymères filmifiabiles ou non filmifiabiles, dans des huiles volatiles ou non volatiles.

#### Dispersion colloïdale

La composition selon l'invention contient, en outre, des particules solides à température ambiante, dispersées dans le milieu physiologiquement acceptable introduites dans la composition sous forme d'une dispersion colloïdale, appelé aussi "pâte particulaire".

Par dispersion colloïdale ou "pâte particulaire", on entend au sens de l'invention une dispersion colloïdale concentrée de particules enrobées ou non dans un milieu continu, stabilisées en surface à l'aide d'un agent dispersant. Ces particules peuvent être choisies parmi les pigments, les nacres, les charges solides et leurs mélanges. Ces particules peuvent être de toute forme notamment de forme sphérique ou allongée comme des fibres. Elles sont insolubles dans le milieu.

L'agent dispersant sert à protéger les particules dispersées contre leur agglomération ou floculation. La concentration en dispersant généralement utilisée pour stabiliser une dispersion colloïdale est de 0,3 à 5 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,5 à 4 mg/m<sup>2</sup>, de surface de particules. Cet agent dispersant peut être un tensioactif, un oligomère, un polymère ou un mélange de plusieurs d'entre eux, portant une ou des fonctionnalités ayant une affinité forte pour la surface des particules à disperser. En particulier, ils peuvent s'accrocher physiquement ou chimiquement à la surface des pigments. Ces dispersants présentent, en outre, au moins un groupe fonctionnel compatible ou soluble dans le milieu continu. En particulier, on utilise les esters de l'acide hydroxy-12 stéarique en particulier et d'acide

gras en C<sub>8</sub> à C<sub>20</sub> et de polyol comme le glycérol, la diglycérine, tel que le stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) de poids moléculaire d'environ 750g/mole tel que celui vendu sous le nom de Solsperse 21 000 par la société Avecia, le polyglycéryl-2 dipolyhydroxystéarate (nom CTFA) vendu sous la référence Dehymyls PGPH par la société Henkel ou encore l'acide polyhydroxystéarique tel que celui vendu sous la référence Arlacel P100 par la société Uniqema et leurs mélanges.

Comme autre dispersant utilisable dans la composition de l'invention, on peut citer les dérivés ammonium quaternaire d'acides gras polycondensés comme le Solsperse 17 000 vendu par la société Avecia, les mélanges de poly diméthylsiloxane/oxypropylène tels que ceux vendus par la société Dow Corning sous les références DC2-5185, DC2-5225 C.

L'acide polydihydroxystéarique et les esters de l'acide hydroxy12-stéarique sont de préférence destinés à un milieu hydrocarboné ou fluoré, alors que les mélanges de diméthylsiloxane oxyéthylène/oxypropyléné sont de préférence destinés à un milieu siliconé.

La dispersion colloïdale est une suspension de particules de taille généralement micronique (<10 µm) dans un milieu continu. La fraction volumique de particules dans une dispersion concentrée est de 20 % à 40 %, de préférence supérieure à 30 %, ce qui correspond à une teneur pondérale pouvant aller jusqu'à 70 % selon la densité des particules.

Les particules dispersées dans le milieu peuvent être constituées de particules minérales ou organiques ou de leurs mélanges tels que ceux décrits ci-après.

Le milieu continu de la pâte peut être quelconque et contenir tout solvant ou corps gras liquide et leurs mélanges. Avantageusement, le milieu liquide de la pâte particulaire est l'un des corps gras liquides ou huiles que l'on souhaite utiliser dans la composition, faisant ainsi partie de la phase grasse liquide.

De façon avantageuse, la "pâte particulaire" ou dispersion colloïdale est une "pâte pigmentaire" contenant une dispersion colloïdale de particules colorées, enrobées ou non, stabilisées en surface. Ces particules colorées sont des pigments, des nacres ou un mélange de pigments et/ou de nacres.

Avantageusement, la dispersion colloïdale représente de 0,5 à 60 % en poids de la composition et mieux de 2 à 40 % et encore mieux de 2 à 30 %.

Les pigments peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, interférentiels ou non. On peut citer, parmi les pigments minéraux, le dioxyde de titane, éventuellement traité en surface, les oxydes de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer (noir, jaune ou rouge ou de chrome, le violet de manganèse, le bleu outremer, l'hydrate de chrome et le bleu ferrique. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, les pigments de type laques organiques de baryum, strontium, calcium ou aluminium dont celles soumises à une certification par la Food and Drug Administration (FDA) (exemple D&C ou FD&C) et ceux exempts de la certification FDA comme les laques à base de carmin de cochenille. Les pigments peuvent représenter de 0,1 à 50 % en matière active et notamment de 0,5 à 35 % et mieux de 2 à 25 % du poids total de la composition.

Les pigments nacrés peuvent être choisis parmi les pigments nacrés blancs tels que le mica recouvert de titane, ou d'oxychlorure de bismuth, les pigments nacrés colorés tels que le mica titane avec des oxydes de fer, le mica titane avec notamment du bleu ferrique



ou de l'oxyde de chrome, le mica titane avec un pigment organique du type précité ainsi que les pigments nacrés à base d'oxychlorure de bismuth. Ils peuvent représenter de 0 à 25 % (en matière active) du poids total de la composition et mieux de 0,1 à 15 % (si présents). On peut ainsi utiliser des pigments à propriétés goniochromatiques.

5

Les charges peuvent être minérales ou organiques, lamellaires ou sphériques. On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon® (Orgasol® de chez Atochem), de poly-β-alanine et de polyéthylène, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène (Téflon®), la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, les microsphères creuses telles que l'Expancel® (Nobel Industrie), le Polytrap® (Dow Corning) et les microbilles de résine de silicone (Tospearls® de Toshiba, par exemple), le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydro-carbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères de silice creuses (Silica Beads® de Maprecos), les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, par exemple le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium.

15

De préférence, les charges et les pigments nacrés ou non sont non polymériques.

20

25

Selon l'invention, la dispersion colloïdale des particules solides est préparée au préalable par mélange des particules solides, du dispersant et du milieu continu de la dispersion, en vue d'obtenir une adsorption du stabilisant sur les particules solides. Cette dispersion est ensuite mélangée aux autres constituants de la composition. Cette étape de préparation préalable de la dispersion de particules solides est nécessaire pour résoudre le problème de la stabilité de la composition. L'ajout simple d'un dispersant dans la composition, sans son adsorption préalable sur les particules solides et en particulier sur les pigments ne permet pas de résoudre le problème de déstabilisation d'une composition contenant une dispersion de particules de polymères stabilisées en surface.

30

La composition de l'invention peut, entre autre, contenir des colorants solubles dans le milieu physiologique et en particulier des colorants liposolubles ou hydrosolubles.

35

Les colorants liposolubles sont par exemple le rouge Soudan, le D&C Red n° 17, le D&C Green n° 6, le β-carotène, l'huile de soja, le brun Soudan, le D&C Yellow n° 11, le D&C Violet n° 2, le D&C orange n° 5, le jaune quinoléine, les bromoacides. Ils peuvent représenter de 0 à 20 % et notamment 0,01 à 20 % du poids de la compositions et mieux de 0,1 à 6 % (si présents). Les colorants hydrosolubles sont par exemple le jus de betterave, le bleu de méthylène et peuvent représenter jusqu'à 6 % du poids total de la composition.

40

La composition de l'invention peut, en outre, contenir un ou plusieurs actifs cosmétiques ou dermatologiques tels que ceux classiquement utilisés.

45

Comme actifs cosmétiques, dermatologiques, hygiéniques ou pharmaceutiques, utilisables dans la composition de l'invention, on peut citer les hydratants, vitamines, acides gras essentiels, sphingolipides, filtres solaires. Ces actifs sont utilisés en quantité habituelle pour l'homme de l'art et notamment à des concentrations de 0 à 20 % et notamment de 0,001 à 15 % du poids total de la composition.

50

Le polymère de la composition de l'invention permet la formation d'un film sur la peau, les lèvres et/ou les phanères, formant un réseau piégeant les matières colorantes (y compris les charges) et/ou les actifs. Selon la quantité relative de matières colorantes, utilisée par



rapport à la quantité de polymère stabilisé, utilisée, il est possible d'obtenir un film plus ou moins brillant, de bonne tenue, résistant à l'eau, de couleur homogène.

5 La composition selon l'invention peut, de plus, comprendre, selon le type d'application envisagée, les constituants classiquement utilisés dans les domaines considérés, qui sont présents en une quantité appropriée à la forme galénique souhaitée.

10 En particulier, elle peut comprendre, outre, la phase grasse liquide dans laquelle les particules de polymère sont stabilisées des phases grasses additionnelles qui peuvent être choisies parmi les cires, les huiles, les gommes et/ou les corps gras pâteux, hydrocarbonés, siliconés et/ou fluorés, d'origine végétale, animale, minérale ou de synthèse et leurs mélanges.

15 Parmi les cires solides à température ambiante, susceptibles d'être présentes dans la composition selon l'invention, on peut citer les cires hydrocarbonées telles que la cire d'abeilles, la cire de Carnauba, de Candelilla, d'Ouricoury, du Japon, les cires de fibres de liège ou de canne à sucre, les cires de paraffine, de lignite, les cires microcristallines, la cire de lanoline, la cire de Montan, les ozokérites, les cires de polyéthylène, les cires obtenues par synthèse de Fischer-Tropsch, les huiles hydrogénées, les esters gras et les  
20 glycérides concrets à 25°C. On peut également utiliser des cires de silicone, parmi lesquelles on peut citer les alkyl, alcoxy et/ou esters de polyméthylsiloxane. Les cires peuvent se présenter sous forme de dispersions stables de particules colloïdales de cire telles qu'elles peuvent être préparées selon des méthodes connues, telles que celles de "Microemulsions Theory and Practice", L. M. Prince Ed., Academic Press (1977), pages  
25 21-32. De préférence, les cires utilisées ont une température de fusion au moins égale à 45°C.

30 Les cires peuvent être présentes à raison de 0-50% en poids dans la composition et mieux de 5 à 25%, en vue de ne pas trop diminuer la brillance de la composition et du film déposé sur les lèvres et/ou la peau.

35 La composition peut comprendre, en outre, tout autre additif usuellement utilisé dans de telles compositions, tel que de l'eau, des épaississants d'huile ou de phase aqueuse, des antioxydants, des parfums, des conservateurs, des tensioactifs, des huiles essentielles, des polymères liposolubles (copolymère de PolyVinylPyrrolidone/eicosène).

40 Dans un mode de réalisation particulier de l'invention, les compositions selon l'invention peuvent être préparées de manière usuelle par l'homme du métier. Elles peuvent se présenter sous forme d'un produit coulé et par exemple sous la forme d'un stick ou bâton, ou sous la forme de coupelle utilisable par contact direct ou à l'éponge. En particulier, elles trouvent une application en tant que fond de teint coulé, fard à joues ou à paupières coulé, rouge à lèvres, base ou baume de soin pour les lèvres, produit anti-cernes. Elles peuvent aussi se présenter sous forme d'une pâte souple ou encore de gel, de crème plus ou moins fluide. Elles peuvent alors constituer des fonds de teint ou des rouges à lèvres, des  
45 produits solaires ou de coloration de la peau.

50 Les compositions de l'invention sont avantageusement anhydres et peuvent contenir moins de 5 % d'eau par rapport au poids total de la composition. Elles peuvent alors se présenter notamment sous forme de gel huileux, de liquide huileux ou huile, de pâte ou de stick ou encore sous forme de dispersion vésiculaire contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques. Elles peuvent aussi se présenter sous forme d'une émulsion simple ou multiple à phase continue huileuse ou aqueuse, de dispersion huileuse dans une phase

aqueuse grâce à des vésicules contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques. Ces formes galéniques sont préparées selon les méthodes usuelles des domaines considérés.

Ces compositions à application topique peuvent constituer notamment une composition cosmétique, dermatologique, hygiénique ou pharmaceutique de protection, de traitement ou de soin pour le visage, pour le cou, pour les mains ou pour le corps (par exemple crème de soin, huile solaire, gel corporel), une composition de maquillage (par exemple gel de maquillage, crème, stick) ou une composition de bronzage artificiel ou de protection de la peau.

La composition selon l'invention peut se présenter sous la forme d'une composition dermatologique ou de soin de la peau et/ou des phanères ou sous forme d'une composition de protection solaire, d'hygiène corporelle, notamment sous forme de déodorant. Elle se présente alors notamment sous forme non colorée. Elle peut alors être utilisée comme base de soin pour la peau, les phanères ou les lèvres (baumes à lèvres, protégeant les lèvres du froid et/ou du soleil et/ou du vent, crème de soin pour la peau, les ongles ou les cheveux).

La composition de l'invention peut également se présenter sous la forme d'un produit coloré en particulier de maquillage de la peau, présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement, et en particulier un fond de teint, un blush, un fard à joues ou à paupières, un produit anti-cerne, un eye-liner, un produit de maquillage du corps ; de maquillage des lèvres comme un rouge à lèvres, un brillant à lèvres ou un crayon à lèvres présentant éventuellement des propriétés de soin ou de traitement ; de maquillage des phanères comme les ongles, les cils sous forme de mascara, les sourcils et les cheveux.

Bien entendu la composition de l'invention doit être cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable, à savoir contenir un milieu physiologiquement acceptable non toxique et susceptible d'être appliqué sur la peau, les phanères ou les lèvres du visage d'êtres humains. Par cosmétiquement acceptable, on entend au sens de l'invention une composition d'aspect, d'odeur et de toucher agréables.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses de la composition selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

L'invention est illustrée plus en détail dans les exemples suivants. Les pourcentages sont des pourcentages en poids.

#### **Exemple 1 de dispersion de polymère**

On prépare une dispersion de polyméthacrylate de méthyle réticulé par du diméthacrylate d'éthylène glycol, dans du polyisobutène hydrogéné (à 6-8 moles d'isobutylène) vendu sous le nom Parleam par la société Nippon Oil Fat, selon la méthode de l'exemple 2 du document EP-A-749 746, en remplaçant L'Isopar L par le Parleam. On obtient ainsi une dispersion de particules de polyméthacrylate de méthyle stabilisées en surface dans du Parleam par un copolymère dibloc séquencé polystyrène/copoly(éthylène-propylène) vendu sous le nom de Kraton G1701 (Shell), ayant un taux de matière sèche de 22-25% en poids et une Tg de 100°C. Ce copolymère est non filmifiable à température ambiante.

Cette dispersion est préparée au préalable avant son mélange avec les autres constituants de la composition selon l'invention

**Exemple 2 de dispersion de polymère**

On prépare une dispersion de copolymère non réticulé d'acrylate de méthyle et d'acide acrylique dans un rapport 85/15, dans du Parleam, selon la méthode de l'exemple 1 du document EP-A-749 746, en remplaçant l'heptane par le Parleam. On obtient ainsi une dispersion de particules de poly(acrylate de méthyle/acide acrylique) stabilisées en surface dans le Parleam par un copolymère dibloc séquencé polystyrène/copoly(éthylène-propylène) vendu sous le nom de Kraton G1701 (Shell), ayant un taux de matière sèche de 22-25% en poids et une taille moyenne de particules de 165 nm (polydispersité : 0,05) et une Tg de 13°C. Ce copolymère est filmifiable.

Cette dispersion est préparée au préalable avant son mélange avec les autres constituants de la composition selon l'invention.

**15 Contre-exemple 1 : rouge à lèvres**Phase A

	Cire de polyéthylène	13 %
	Cire de carnauba	2 %
	Malate de di-isostéaryle	6 %
20	Dispersion de l'exemple 2	50 %
	Parleam	3 %

Phase B

	Lanoline	6 %
25	Pigments	8,66 %
	Dispersant	2 %
	Parleam	9,34 %

Dans un poêlon, on introduit tous les composants de la phase A que l'on chauffe à 100°C sous agitation magnétique afin d'obtenir un mélange homogène. La phase B est ensuite broyée dans un broyeur tricylindre. On ajoute alors ce broyage à la phase A. Le mélange est laissé sous agitation pendant 1 heure puis coulé dans des moules de rouge à lèvres appropriés. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure puis coulé dans des moules de rouge à lèvres appropriés. Les moules sont ensuite placés au congélateur à - 18°C pendant 30 minutes. On obtient un stick de rouge à lèvres.

Lorsqu'on introduit la phase B (broyage de pigment à la tricylindre), on note un virage de la teinte à chaud. Une fois mise en forme dans les moules, cette formule se présente sous l'aspect d'un stick inhomogène en surface : présence de marbrures sur le stick.

**40 Exemple 3 : rouge à lèvres**Phase A

	Cire de polyéthylène	13 %
	Cire de carnauba	2 %
45	Malate de di-isostéaryle	6 %
	Dispersion de l'exemple 2	50 %
	Parleam	5,28 %

Phase B

50	Lanoline	6 %
	Pâte pigmentaire	17,72 %

Dans un poêlon on introduit tous les composants de la phase A que l'on chauffe à 100°C sous agitation magnétique afin d'obtenir un mélange homogène. On ajoute alors la phase B correspondant à la pâte pigmentaire, mélangée à la lanoline. La pâte pigmentaire contient 8,66 % de pigments, 0,58 % de stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) et 8,48 % de Parleam. Lorsqu'on introduit la pâte pigmentaire dans la phase A, on note que le virage de la teinte est moins prononcé que dans le mélange du contre-exemple. Le mélange est laissé sous agitation pendant une heure puis coulé dans des moules de rouge à lèvres appropriés. Les moules sont ensuite placés au congélateur à - 18°C pendant 30 minutes. Le stick de rouge à lèvres obtenu ne présente pas de marbrures et est homogène en teinte. Il conduit à un dépôt coloré sur les lèvres de bonne tenue, ne migrant pas, confortable et homogène. Cette différence d'aspect est due à l'adsorption du dispersant au préalable sur les pigments avant son introduction dans le mélange fondu des autres ingrédients de la composition.

#### 15 Contre-exemple 2 : Rouge à lèvres

##### Phase A

	Cire de polyéthylène	13 %
	Cire de carnauba	2 %
20	Malate de di-isostéaryle	6 %
	Dispersion de l'exemple 2	50 %
	Parleam	9 %

##### Phase B

25	Pigments	8,66 %
	Dispersant	2 %
	Parleam	9,34 %

30 Le mode opératoire et l'aspect du rouge à lèvres sont identiques à ceux du rouge à lèvres du contre-exemple 1.

#### Exemple 4 : Rouge à lèvres

##### Phase A

	Cire de polyéthylène	13 %
35	Cire de carnauba	2 %
	Malate de di-isostéaryle	6 %
	Dispersion de l'exemple 2	50 %

##### Phase B

40	Parleam	11,3 %
	Pâte pigmentaire	17,7 %

45 Dans un poêlon on introduit tous les composants de la phase A que l'on chauffe à 100°C sous agitation magnétique afin d'obtenir un mélange homogène. On ajoute alors la phase B correspondant à la pâte pigmentaire, mélangée Parleam. La pâte pigmentaire contient 8,66 % de pigments, 0,58 % de stéarate d'acide poly(12-hydroxystéarique) et 8,48 % de Parleam. Le stick obtenu ne présente pas de marbrures et est homogène en teinte. Son application est aisée : le dépôt obtenu est confortable, homogène, brillant, non migrant et de bonne tenue notamment en couleur.

50

## REVENDICATIONS

- 5 1. Composition à application sur les matières kératiniques, comprenant un milieu physiologiquement acceptable contenant au moins une phase grasse liquide, une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante et une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans ladite phase grasse liquide par un stabilisant.
- 10 2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que les particules de la dispersion colloïdale sont des particules choisies parmi les pigments, des nacres, les charges et leurs mélanges.
3. Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que les particules de la dispersion colloïdale contiennent des particules colorées.
- 15 4. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion colloïdale représente de 0,5 à 60 % en poids de la composition et mieux de 2 à 40 % et mieux encore de 2 à 50 %.
- 20 5. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion colloïdale comprend un dispersant des particules.
6. Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que le dispersant représente de 0,3 à 5 mg/m<sup>2</sup>, de préférence de 0,5 à 4 mg/m<sup>2</sup>, de surface de particules.
- 25 7. Composition selon la revendication 5 ou 6, caractérisée en ce que le dispersant est choisi parmi le stéarate de l'acide poly(12-hydroxystéarique), l'acide poly (12-hydroxystéarique), le 2-dipolyhydroxystéarate de diglycéryle et leurs mélanges.
- 30 8. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la dispersion colloïdale contient un corps gras liquide à température ambiante faisant partie de la phase grasse liquide.
9. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère en dispersion est filmifiable.
- 35 10. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle au moins un ingrédient choisi parmi les actifs cosmétiques, dermatologiques, et leurs mélanges est prévu.
- 40 11. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère en dispersion est choisi parmi les polymères radicalaires, les polycondensats, les polymères d'origine naturelle et leurs mélanges.
- 45 12. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le polymère en dispersion est choisi parmi les polyuréthanes, polyuréthanes-acryliques, polyurées, polyurée/polyuréthanes, polyester-polyuréthanes, polyéther-polyuréthanes, polyesters, polyesters amides, polyesters à chaîne grasse, alkydes ; polymères ou copolymères acryliques et/ou vinyliques ; copolymères acryliques-silicone ; polyacrylamides ; polymères siliconés, polymères fluorés et leurs mélanges.
- 50

13. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est constituée d'huiles d'origine minérale, animale, végétale ou synthétique, carbonées, hydrocarbonées, fluorées et/ou siliconées, seules ou en mélange.

5 14. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle la phase grasse liquide est choisie parmi les huiles de paraffine ou de vaseline, les isoparaffines volatiles ou non, l'huile de vison, de tortue, de soja, le perhydrosqualène, l'huile d'amande douce, de calophyllum, de palme, de parléam, de pépins de raisin, de sésame, de colza, de tournesol, de coton, d'abricot, de ricin, d'avocat, de jojoba, d'olive ou de germes de céréales ; des esters d'acide lanolique, d'acide oléique, d'acide laurique, d'acide stéarique ;  
 10 le myristate d'isopropyle, le palmitate d'isopropyle, le stéarate de butyle, le laurate d'hexyle, l'adipate de diisopropyle, l'isononate d'isononyle, le palmitate de 2-éthyl-hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, le myristate ou le lactate de 2-octyl-dodécyle, le succinate de 2-diéthyl-hexyle, le malate de diisostéaryle, le triisostéarate de glycérine ou de diglycérine ; l'acide myristique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide béhénique, l'acide oléique, l'acide linoléique, l'acide linolénique ou l'acide isostéarique ; l'alcool stéarylique ou oléique, linoléique, linolénique, isostéarique ou octyl dodécanol ; les huiles siliconées volatiles ou non de type PDMS éventuellement phénylés ou éventuellement substitués par des groupements aliphatiques et/ou aromatiques, ou  
 20 par des groupements fonctionnels ; les polysiloxanes modifiés par des acides gras, des alcools gras ou des polyoxyalkylènes ; les silicones fluorées, les huiles perfluorées et leurs mélanges.

25 15. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que la phase grasse contient au moins une huile non volatile à température ambiante et pression atmosphérique.

30 16. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le stabilisant est choisi parmi les polymères séquencés, les polymères greffés, les polymères statistiques et leurs mélanges.

35 17. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le stabilisant est choisi parmi les polymères siliconés greffés avec une chaîne hydrocarbonée ; les polymères hydrocarbonés greffés avec une chaîne siliconée ; les copolymères greffés ayant un squelette insoluble de type polyacrylique avec des greffons solubles de type acide poly-12(hydroxystéarique) ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins un bloc d'un polymère radicalaire ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc de type polyorganosiloxane et au moins d'un polyéther ; les copolymères d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle en  $C_1-C_{41}$  ou d'acrylates ou de méthacrylates d'alkyle en  $C_8-C_{30}$  ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de monomères éthyléniques comportant éventuellement des liaisons conjuguées et au moins un bloc d'un polymère vinylique ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de monomères éthyléniques comportant éventuellement des liaisons conjuguées et au moins un bloc d'un polymère acrylique ; les copolymères blocs greffés ou séquencés comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène et au moins un bloc d'un polyéther, et leurs mélanges.

50 18. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le stabilisant est un polymère bloc greffé ou séquencé, comprenant au moins un bloc résultant de la polymérisation de diène et au moins un bloc d'un polymère vinylique.

19. Composition selon l'une des revendications précédentes, dans laquelle le stabilisant est un polymère dibloc.
- 5 20. Composition selon l'une des revendications précédentes, comprenant, en outre, au moins une phase grasse additionnelle choisie parmi les cires, les gommes et/ou les corps gras pâteux, hydrocarbonés, siliconés et/ou fluorés d'origine végétale, animale, minérale ou de synthèse, et leurs mélanges.
- 10 21. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère en dispersion représente (en matière sèche) jusqu'à 60 % du poids total de la composition.
- 15 22. Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce que le polymère en dispersion représente (en matière sèche) de 2 à 60 % du poids total de la composition, de préférence de 4 à 2,5.
- 20 23. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'un stick ou bâton, sous forme d'une pâte souple, sous forme de coupelle, de gel huileux, de liquide huileux, de dispersion vésiculaire contenant des lipides ioniques et/ou non ioniques, d'émulsion eau-dans-huile, huile-dans-eau ou multiple.
- 25 24. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme anhydre.
- 30 25. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous la forme d'un produit de soin et/ou de maquillage de la peau et/ou des lèvres.
- 35 26. Composition selon l'une des revendications précédentes, se présentant sous forme d'un fond de teint, d'un fard à joues ou à paupières, d'un rouge à lèvres, d'une base ou baume de soin pour les lèvres, d'un produit anti-cernes, d'un eye liner, d'un mascara.
- 40 27. Composition selon l'une des revendications 5 à 26 caractérisée en ce que le dispersant est adsorbé sur les particules solides de la dispersion colloïdale.
- 45 28. Procédé de soin cosmétique ou de maquillage des lèvres ou de la peau, consistant à appliquer sur respectivement les lèvres ou la peau une composition cosmétique telle définie aux revendications précédentes.
- 50 29. Procédé pour limiter, la migration d'une composition de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres et/ou d'augmenter la tenue dans le temps de cette composition et/ou sa stabilité, contenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les matières colorantes sous forme de particules solides à température ambiante, colorées, consistant à introduire dans la phase grasse liquide des particules de polymère dispersibles dans la phase grasse liquide et stabilisables en surface par un agent stabilisant et à introduire dans ladite phase grasse liquide lesdites particules colorées sous forme de dispersion colloïdale.
30. Utilisation cosmétique dans une composition à application sur la peau, les lèvres et sur les phanères, de particules d'au moins un polymère dispersées dans une phase grasse liquide et stabilisées en surface par un agent stabilisant et d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, notamment colorées, pour limiter la

migration de la composition et/ou augmenter sa tenue dans le temps et/ou obtenir un maquillage homogène.

- 5 31. Utilisation cosmétique dans une composition à application sur la peau, les lèvres et sur les phanères, de particules d'au moins un polymère dispersées dans une phase grasse liquide et stabilisées en surface par un agent stabilisant et d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, notamment colorées, pour conserver la brillance de ladite composition.
- 10 32. Procédé de fabrication d'une composition stable à application sur les matières kératiniques, consistant à introduire dans un milieu physiologiquement acceptable liquide a) une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans une phase grasse liquide par un stabilisant, b) une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, choisies parmi les pigments, les nacres, les charges et leurs mélanges et à
- 15 mélanger ledit milieu supplémenté desdites dispersions a) et b).
33. Procédé selon la revendication 32, caractérisé en ce que la dispersion colloïdale est préparée au préalable, avant son introduction dans la composition.
- 20 34. Utilisation d'une dispersion colloïdale de particules solides à température ambiante, choisies parmi les pigments, les nacres, les charges et leurs mélanges dans une composition à application sur les matières kératiniques, contenant une dispersion de particules de polymère stabilisées en surface dans une phase grasse liquide par un stabilisant, pour stabiliser ladite composition et/ou lui conférer un aspect homogène.
- 25 35. Procédé cosmétique pour limiter la migration d'une composition de maquillage ou de soin de la peau ou des lèvres et/ou augmenter la tenue dans le temps de cette composition et/ou sa stabilité, contenant une phase grasse liquide et au moins un ingrédient choisi parmi les matières colorantes sous forme de particules solides à température ambiante,
- 30 colorées, consistant à introduire dans la phase grasse liquide des particules de polymère dispersibles dans la phase grasse liquide et stabilisables en surface par un agent stabilisant et à introduire dans ladite phase grasse liquide lesdites particules colorées sous forme de dispersion colloïdale.



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 01/03472

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/02 A61K7/025 A61K7/027 A61K7/031 A61K7/032  
A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 March 2001 (2001-03-14) claims 1,6,7,9-11,14,15,18,20-22	1-27
X	EP 1 044 673 A (OREAL) 18 October 2000 (2000-10-18) claims	1-27
X	US 5 945 095 A (BARA ISABELLE ET AL) 31 August 1999 (1999-08-31) cited in the application claims 1-7,22-28	1-27



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 March 2002

Date of mailing of the international search report

26/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Beyss, E

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International Application No  
**PCT/FR 01/03472**

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1082953	A	14-03-2001	FR 2798061 A1	09-03-2001
			EP 1082953 A1	14-03-2001
			JP 2001089325 A	03-04-2001
EP 1044673	A	18-10-2000	FR 2792194 A1	20-10-2000
			AT 202919 T	15-07-2001
			DE 60000004 D1	16-08-2001
			EP 1044673 A1	18-10-2000
			ES 2161676 T3	16-12-2001
US 5945095	A	31-08-1999	FR 2735691 A1	27-12-1996
			FR 2735690 A1	27-12-1996
			FR 2735692 A1	27-12-1996
			FR 2735684 A1	27-12-1996
			AT 157529 T	15-09-1997
			DE 69600059 D1	09-10-1997
			DE 69600059 T2	05-02-1998
			DK 749746 T3	23-02-1998
			EP 0749746 A1	27-12-1996
			ES 2110857 T3	16-02-1998
			WO 9700662 A1	09-01-1997
			GR 3025474 T3	27-02-1998
			JP 3027008 B2	27-03-2000
			JP 10502389 T	03-03-1998
			KR 231637 B1	15-11-1999

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT7FR 01/03472

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 7    A61K7/02    A61K7/025    A61K7/027    A61K7/031    A61K7/032 A61K7/48		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7    A61K		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie °	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
P, X	EP 1 082 953 A (OREAL) 14 mars 2001 (2001-03-14) revendications 1,6,7,9-11,14,15,18,20-22 -----	1-27
X	EP 1 044 673 A (OREAL) 18 octobre 2000 (2000-10-18) revendications -----	1-27
X	US 5 945 095 A (BARA ISABELLE ET AL) 31 août 1999 (1999-08-31) cité dans la demande revendications 1-7,22-28 -----	1-27
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input style="width: 20px; height: 20px; margin-right: 5px;" type="checkbox"/> <span>Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents</span> </div> <div style="display: flex; align-items: center;"> <input checked="" style="width: 20px; height: 20px; margin-right: 5px;" type="checkbox"/> <span>Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe</span> </div> </div>		
° Catégories spéciales de documents cités:		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>*A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent</p> <p>*E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date</p> <p>*L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)</p> <p>*O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens</p> <p>*P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>*T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention</p> <p>*X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément</p> <p>*Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier</p> <p>*&amp;* document qui fait partie de la même famille de brevets</p> </div> </div>		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">18 mars 2002</div>		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">26/03/2002</div>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé  <div style="text-align: center; font-size: 1.2em;">Beyss, E</div>

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs

membres de familles de brevets

Derr internationale No

PCT/FR 01/03472

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 1082953	A	14-03-2001	FR 2798061 A1	09-03-2001
			EP 1082953 A1	14-03-2001
			JP 2001089325 A	03-04-2001
EP 1044673	A	18-10-2000	FR 2792194 A1	20-10-2000
			AT 202919 T	15-07-2001
			DE 60000004 D1	16-08-2001
			EP 1044673 A1	18-10-2000
			ES 2161676 T3	16-12-2001
US 5945095	A	31-08-1999	FR 2735691 A1	27-12-1996
			FR 2735690 A1	27-12-1996
			FR 2735692 A1	27-12-1996
			FR 2735684 A1	27-12-1996
			AT 157529 T	15-09-1997
			DE 69600059 D1	09-10-1997
			DE 69600059 T2	05-02-1998
			DK 749746 T3	23-02-1998
			EP 0749746 A1	27-12-1996
			ES 2110857 T3	16-02-1998
			WO 9700662 A1	09-01-1997
			GR 3025474 T3	27-02-1998
			JP 3027008 B2	27-03-2000
			JP 10502389 T	03-03-1998
			KR 231637 B1	15-11-1999